

Argonklustereiden valenssispektrit

Emilia Heikura

Kandidaatintutkielma
Fysiikan tutkinto-ohjelma

Oulun yliopisto

Tammikuu 2020

Kiitokset

Suuri kiitos Minna Pataselle, joka kärsivällisesti auttoi minua kaikissa pienissä ja vähän suuremmissa ongelmissa projektin aikana. Kiitos myös Eetu Pelimannille ohjauksesta ja avusta mittausten suorittamisessa.

Sisältö

1 Johdanto	1
1.1 Mitä klusterit ovat?	1
1.2 Argonklustereista	2
1.2.1 Argonin elektronirakenteesta	2
1.2.2 Van der Waals -sidokset	3
1.2.3 Argonklustereiden rakenteesta	3
2 Mittausmenetelmät	5
2.1 MUSCLE-klusterilähde	5
2.2 SES-200 puolipalloanalysaattori	6
2.3 UV-lamppu	6
2.4 Klustereiden muodostus	7
3 Mittaustulokset	9
3.1 Klustereiden koon määrittäminen	9
3.1.1 Spektrien analyysi	11
3.2 Spektrien tulkinta	13
3.2.1 Häiriöilmiöt	13
3.2.2 Spin-ratavuorovaikutus	14
3.2.3 Klustereiden valenssin elektronispektri	15
3.3 Spektrisovitukset	15
3.3.1 Sovitus 1	15
3.3.2 Sovitus 2	20
3.3.3 Sovitusten 1 ja 2 vertailua	22
4 Johtopäätökset	25
Viitteet	25

1 Johdanto

1.1 Mitä klusterit ovat?

Klusterit ovat atomeista tai molekyyleistä koostuvia partikkeleita. Niiden koko voi vaihdella kahdesta rakenneosasta kymmeniin miljooniin. Klustereiden ajatellaan olevan aineen ilmenemismuoto yksittäisten atomien ja kiinteän aineen välillä. Hyvin suurten klustereiden ja kiinteän aineen eroa onkin vaikea määritellä yksiselitteisesti. Usein kuitenkin ajatellaan, että klustereiden rakenneosien määrä on äärellinen, kun taas kiinteässä aineessa atomien määrää ei pystytä määrittämään tarkasti [1]. Viime vuosina klustereihin on viitattu myös termillä nanopartikkelit [2].

Yksi suuri ero klustereiden ja kiinteän aineen välillä liittyy pinta- ja sisäatomien määrään. Mitä pienempiä klusterit ovat sitä suurempi osa klusterin atomeista sijaitsee pinnalla. Klusterin koon kasvaessa sisäatomien suhteellinen osuus kasvaa [2]. Pinta-atomien määrä on myös tärkeä kemiallisten reaktioiden näkökulmasta. Pääasiassa pinnan läheisyydessä olevat elektronit osallistuvat kemiallisiin reaktioihin. Mitä pienemmistä klustereista on kyse, sitä suuremmaksi reaktiopinta-ala kasvaa. Suuri reaktiopinta-ala kasvattaa myös reaktionopeutta katalyyttireaktioissa [3]. Suurta pinta-atomien määrää voidaan hyödyntää myös esimerkiksi aurinkopaneeleissa. Paneeleissa pinta-atomit absorboivat auringon säteilyä. Klustereita hyödyntämällä paneelin pinta-atomien määrä kasvaa, mikä puolestaan parantaa absorptiotehokkuutta [2]. Usein kiinteän aineen makroskooppisia ominaisuuksia tutkittaessa pinta-atomien suhteellinen osuus sisäatomien verrattuna on niin pieni, että pinta-atomien erilainen elektronirakenne voidaan jättää huomiotta [4].

Klustereita tutkitaan sekä niiden hyödyllisten ominaisuuksien vuoksi että puhtaasti aineen rakenteen selvittämiseksi. Aineen rakenteen tutkimus perustuu vahvasti tutkittavan aineen käyttäytymiseen ja ominaisuuksien muuttumiseen klusterin atomien määrän funktiona. Joillakin klustereilla tavataan sellaisia ominaisuuksia, joita ei esiinny ollenkaan kyseisen aineen atomeilla eikä kiinteällä aineella. Esimerkiksi Hg_{100} -klusteri on eriste kun taas Hg_{250} on puolestaan johde [1]. Näillä sähköisistä ja geometrisista erikoisominaisuuksista aiheutuvilla rakenteilla on paljon erilaisia sovelluksia teknologiassa [2].

Puhtaan fysiikan tutkimuksen lisäksi klustereita tutkitaan myös niiden esiintyvyyden vuoksi. Klustereita löytyy niin galaksienvälisestä avaruudesta kuin maan ilmakehästä ja eliöiden soluista. [5]

Klusterin erottaa molekyyleistä se, että molekyyli on oma yksikkönsä, kun taas klusteri koostuu useammasta identtisestä yksiköstä. Molekyyliklusterit puolestaan koostuvat kahdesta tai useammasta yhteen liittyneestä molekyyleistä, kun taas tietty molekyyli koostuu toisiinsa vahvoilla sidoksilla liittyneistä atomeista [1]. Vahvalla sidoksella tarkoitetaan kovalenttista, metalli- tai ionisidosta [6]. Koska atomien välisten sidosten määrä klusterissa on usein suurempi kuin molekyyleissä, klustereilla on huomattavasti enemmän isomeerejä kuin molekyyleillä [1].

1.2 Argonklustereista

On olemassa useita eri klusterityyppejä. Näitä ovat metalli-, ioni-, molekyyli- ja jalokaasuklusterit. Argon kuuluu jalokaasuihin, jolloin argonatomeista muodostuvat klusterit ovat jalokaasuklustereita. Jalokaasuklustereissa rakenneosien välillä vallitsevat van der Waals -sidokset. Van der Waals -sidokset sitovat yleensä myös molekyyliklustereiden molekyyliä toisiinsa. Riippuen klusterin molekyylien rakenteesta ja alkuaineista, molekyyliklustereissa sidokset voivat olla myös vety- tai dipoli-dipolisidoksia. Dipoli-dipolisidokset perustuvat molekyyliissä vallitseviin poolisuuseroihin, kun taas vetysidokset aiheutuvat suhteellisen suurista elektronegatiivisuuseroista. Vetysidoksessa tyypillisesti happi, typpi tai fluori muodostaa sidoksen vedyn kanssa [6]. Metalliklustereiden atomit sitoutuvat toisiinsa delokalisoituneiden elektronien avulla. Ioniklusterit ovat aina heteroatomisia, ja atomien välillä vallitsevat ionisidokset. Ionisidokset perustuvat suuriin elektronegatiivisuuseroihin, jolloin suuremman elektronegatiivisuusarvon atomi ottaa pienemmän elektronegatiivisuuden omaavan elektronin vaikutuspiiriinsä [1].

Jalokaasuklustereissa atomien välillä vallitsevat van der Waals -sidokset johtuvat elektronitheyden muutoksista. Elektronipilven fluktuaatio tekee atomista hetkellisesti dipolin. Osittaisvaraus puolestaan indusoituu vierusatomeihin. Nämä hetkelliset dipolit pitävät jalokaasuklusterit koossa. [6]

Argonklustereilla, kuten muillakaan jalokaasuklustereilla ei ole teollisuudessa juurikaan sovellutuksia niiden pysymättömän rakenteen ja klusterin atomien inerttisuuden vuoksi. Niillä kuitenkin tavataan samanlaisia rakenteita ja rakenteen muutoksia kuin metalliklustereilla. Jalokaasuklustereiden valmistus on helppoa, minkä vuoksi niitä käytetäänkin klustereiden tutkimusmalleina. [2]

1.2.1 Argonin elektronirakenteesta

Argon kuuluu jalokaasuihin. Jalokaasut ovat inerttejä kaasuja johtuen niiden elektroniverhon oktetitirakenteesta. Atomiytimen positiivinen varaus muodostaa Coulombin potentiaalisen elektroneille. Elektronit täyttävät atomin energiatasot Paulin kieltosäännön ja minimienergiaperiaatteen mukaisesti [4]. Argonin elektronikonfiguraatio on $[Ar] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Elektronikonfiguraatiosta huomataan, että kaikki argonin energiatasot ovat täydellisesti miehitettyjä [6].

Kiinteän aineen teoriassa atomeja voidaan kuvata potentiaaliukuoppina, joiden seinämät madaltuvat atomien ollessa hyvin lähellä toisiaan. Esimerkiksi johteilla ja kovalenttisin sidoksin sidotuilla molekyyleillä energiavallien madaltuminen aiheuttaa uloimpien energiatasojen yhdistymisen, jolloin elektronit pystyvät vapaasti liikkumaan atomien välillä. Energiavallit kuitenkin erottavat alimmat elektronitasot toisistaan, jolloin sisäkuorien elektronit pysyvät emoatominsa vaikutuspiirissä [4]. Tunneloitumisilmiön vuoksi elektroni voi karata esimerkiksi kahden eri atomin välillä toisen atomin puolelle, vaikka elektronin energia ei ole klassisesti ajateltuna riittävä energiavallin ylittämiseen [7]. Mitä matalampi energiavalli on, sitä todennäköisemmin elektroni voi tunneloitua [4].

Kun atomit muodostavat sidoksia ja vuorovaikuttavat toistensa kanssa, elektronitasot järjestäytyvät uudelleen. Jos atomi on vuorovaikutuksessa n määrän atomien kanssa, jokainen atomin energiataso jakautuu n määrälle eri tasoja. Mitä useamman atomin vuorovaikutuksesta on kyse, sitä enemmän energiatasoja syntyy. Kiinteän aineen tapauksessa nämä energiatasot yhdistyvät energiakaistoiksi eli energiavöiksi. Näiden muodostuvien energiakaistojen väliin jää energiarakoja, jotka aiheutuvat ei-sallituista energioista. [4]

1.2.2 Van der Waals -sidokset

Kuten aiemminkin on jo todettu, van der Waals- sidokset muodostuvat atomin valenssielektronien liikkeestä johtuvista hetkellisistä dipoleista. Atomien vuorovaikutuksessa hetkelliset dipolit indusoivat osittaisvarauksia viereisiin atomeihin. Näitä sähköisiä vetovoimia kutsutaan dispersiovoimiksi. Dispersiovoimat puolestaan saavat aikaan van der Waals -sidokset. Nämä atomien väliset vuorovaikutukset puolestaan voidaan havaita spektrissä leveänä rakenteena. Argonin tapauksessa valenssielektronivyöksi kutsuttu rakenne syntyy useista lähekkäisistä 3p-kuorista. [2]

Van der Waals -sidoksien potentiaalia kahden atomin välillä kuvataan kaavan 1 avulla, jossa v on potentiaalienergia, ϵ kuvaa potentiaalin syvyyttä ja r_m on puolestaan atomien välinen ero energian minimikohdasta. Symbolilla r on puolestaan kuvattu atomien välistä etäisyyttä.

$$v(r) = \epsilon[(r_m/r)^{12} - 2(r_m/r)^6] \quad (1)$$

Yllä esitetyn sidosmallin perusteella voidaan todeta, että sidoksen vahvuus heikkenee jyrkästi etäisyyden kasvaessa. Mallin attraktiivinen termi perustuu hetkellisten dipolien aiheuttamista dispersiovoimista. Repulsiivinen termi puolestaan johtuu Paulin kieltosäännöstä. Aineen lämpöenergian voidaan ajatella koostuvan rakenneosien liike- ja potentiaalienergiasta. Lämpötilan kasvaessa lämpöenergia kasvaa. Tällöin rakenneosien kineettinen energia lisääntyy, joka puolestaan kasvattaa rakenneosien välimatkaa. Kaavan 1 perusteella huomataan, että van der Waals -sidokset eivät voi olla pysyviä kovin suurissa lämpötiloissa. [2]

Esimerkiksi argonkaasun terminen energia 273,15 kelvinissä voidaan laskea seuraavasti:

$$E = 3/2 \cdot kT = 3/2 \cdot 8,617333262145 \times 10^{-5} eV/K \cdot 273,15 K \approx 35,3 meV.$$

[7]

Lundwallin väitöskirjassa on esitetty Lennard-Jones potentiaalienergiakäyrä argondimeerille. Sen perusteella dimeerin potentiaalienergiaksi voidaan määrittää n. $-11 meV$. Tällöin $-11 meV + 35,3 meV = 24,3 meV$. Koska $24,3 meV > 0$, argondimeeri ei ole pysyvä edes 273,15 K lämpötilassa, koska silloin kaasun terminen energia on riittävän suuri ylittääkseen sidoksen muodostaman potentiaaliukuopan. Niinpä Van der Waals -sidosten heikkous täytyy huomioida myös argonklustereiden valmistamisessa käytetyssä lämpötilassa. [2]

1.2.3 Argonklustereiden rakenteesta

Eri kokoisten klustereiden geometriat ovat usein erilaisia. Myös klustereiden ja kiinteän aineen hilarakenteet usein eroavat toisistaan. Saman aineen kiinteän aineen hila voi olla erilainen verrattuna saman aineen klusterin hilaan. [1]

Klustereita voidaan luokitella klusterityyppien lisäksi koon perusteella. Erään mallin mukaan jaottelu pieniin, keskisuuriin ja suuriin klustereihin saadaan f suhdeluvun avulla. Kun N_S on pinta-atomien lukumäärä ja N_B on sisä- eli bulkkiatomien lukumäärä, klusterin atomien kokonaislukumäärä on silloin $N = N_S + N_B$. Klustereiden koon määrittämiseen vaadittava suhdeluku f saadaan kaavasta

$$f = N_S/N. \quad (2)$$

Kun $f = 1$ kaikki klusterin atomin ovat pinta-atomeita ja klusterit luokitellaan pieniksi. Kun $0,5 < f < 1$, niin puhutaan keskisuurista klustereista. Klusterit luokitellaan suuriksi silloin kun yli puolet klusterin atomeista ovat bulkkiatomeita. Tällöin suhdeluvulle pätee $f < 0,5$. [1]

Klusterin atomien sidosenergiat määräytyvät niiden sijainnista klusterissa. Bulkkiatomeilla sidosenergia on korkeampi kuin pinnan atomeilla johtuen naapuriatomien lukumäärästä. Argonklustereilla tavataan sekä ikosaedri- että kuboktaedrirakenteita [2]. Ikosaedrirakenteisten klustereiden bulkkiatomeilla on jokaisella atomilla 12 vierusatomia. Pinnan tahkon atomeilla puolestaan on jokaisella 9 vierusatomia, kun taas särmän atomeilla 8 ja kulmien atomeilla 6 vierusatomia. Kuboktaedrisillä klustereilla bulkkiatomien sidosmäärät ovat samat kuin ikosaedrisillä klustereilla. Kuboktaedrissa vaihtelevat neliön ja kolmion muotoiset tahkot, joissa neliön tahkon atomeilla on 8 ja kolmion tahkon atomeilla 9 vierusatomia. Särmän atomeilla puolestaan on 5 vierusatomia, kun taas kulman atomeilla 7 vierusatomia [8]. Klusterissa atomin vierusatomien määrä vaikuttaa fotoelektronien energiaan. Teoriassa klusterin elektronispektristä olisi mahdollista tunnistaa elektronien energioiden perusteella atomin koordinaatio, josta mitattu elektroni on emittoitunut. Ekspansiolähteillä tuotettujen klustereiden koon määrittäminen on kuitenkin vaikeaa, sillä muodostuneet klusterit ovat neutraaleja. Lisäksi näin muodostuneista klustereista saadaan aina jakauma eri kokoisia klustereita. Tällöin edellä mainitut atomimäärät ovat vain approksimaatio todellisuudesta.

Klusterikoko on vaikeasti määritettävä suure. Massaspektrometrialla jalokaasuklustereiden koon tarkka määrittäminen on haastavaa johtuen heikoista van der Waals -sidoksista. Ionisoinnissa tapahtuva fragmentaatio on sitä voimakkaampaa mitä heikompia sidoksia tutkittavien klustereiden atomien välillä on. Tämä aiheuttaa vääristymän kokojakaumassa [9]. Klusterikoko määrittää vahvasti muodostuvia geometrisia rakenteita. Lundwallin väitöskirjaan on koottu kattavasti yleistä tietoa jalokaasuklustereiden elektronispektroskopiasta. Väitöskirjassa esitetyssä mallissa pienille, alle viidenkymmenen atomin, jalokaasuklustereille amorfiset rakenteet ovat tyypillisiä. Kun klusterin atomien määrä on välillä 50-750, rakenteet ovat puolestaan monikerroksisia ikosaedreja. Kun klusterikoko kasvaa päälle 750 atomin, huomataan bulkin rakenteen muuttuvan pkk-hilaksi eli pintakeskeiseksi kuutiohilaksi (pkk eli fcc eli face centered cubic [4]). Joissain tutkimuksissa pkk-hilarakenteita on havaittu 500 ja jopa 200 atomin kokoisilla klustereilla. Teoreettisesti laskettuna pkk-hilan esiintymiskoon tulisi olla 10 000 atomin luokkaa [2].

Kuten Lundwallin väitöskirjassa myös Bergersenin artikkelissa esitetyssä mallissa alle 750 atomin klustereille pääasiallinen geometria on monikerroksinen ikosaedri. Klustereiden pinnan geometria muuttuu kuitenkin kuboktaedriseksi (cuboctahedral) klusterikoon kasvaessa 750-1000 atomiin. [9]

Erilaisten rakenteiden esiintyvyyttä eri kokoisilla klustereilla voidaan selittää minimienergiaperiaatteella. Bulkkijäännitys (bulk strain) ja pintaenergia (surface energy) ovat klustereiden eri geometrioiden muodostuksessa kilpailevia ilmiöitä. Klustereiden pinta-atomeja pitää koossa niin kutsuttu pintajännitys (fraction of surface tai surface tension). Pintajännitys aiheuttaa pinnan kaareutumista energiaminimin saavuttamiseksi. Ikosaedrirakenteessa klustereilla on enemmän pinta-atomeita suhteessa bulkkiatomeihin kuin pkk-rakenteessa. Ikosaedrirakenne kuitenkin aiheuttaa bulkkiatomien puristumista epäihanteellisen lähelle toisiinsa. Pkk-rakenteessa bulkkiatomien sidospituudet ovat puolestaan ihanteellisemmat. Klus-

terikoon kasvaessa pkk-rakenteen bulkin saavuttama energiaminimi kumoaa ikosaedrirakenteen energieteettisesti ihanteellisemmän pintarakenteen vaikutuksen. [2]

Klustereiden rakenteet eivät läheskään aina ole geometrisesti säännöllisiä. Säännöllisissä rakenteissa kokonaisenergia minimoituu, mikä tekee niistä energieteettisesti edullisia. Siksi yleisimmin tavattavat rakenteet ovatkin säännöllisiä rakenteita. Geometrisesti täydellistä ikosaedrirakennetta (geometrically closed shell structures) voidaan kuvata seuraavan kaavan avulla:

$$N(n) = 1/3(10n^3 - 15n^2 + 11n - 3) \quad (3)$$

Kaavassa N kuvaa klusterin atomien määrää, kun taas n kuvaa klusterin rakenteessa olevien kerrosten määrää. Kaavassa 4 on puolestaan esitetty pinta-atomien määrä N_S täydellisessä ikosaedrirakenteen klusterissa. [2]

$$N_S = (10n^2 - 20n + 12) \quad (4)$$

Nämä geometrisesti täydelliset rakenteet ovat rakenteita, jossa geometrinen kuvio muodostuu täydelliseksi. Näitä atomilukuja, jotka muodostavat geometrisesti täydellisiä rakenteita kutsutaan maagisiksi luvuiksi (magic numbers). [1]

2 Mittausmenetelmät

Mittauksissa käytettiin MUSCLE-klusterilähdettä tuottamaan klusterit. Muodostuneet klusterit johdettiin mittauskammioon, jossa ne ionisoitiin UV-säteilyllä. Klusterit absorboivat säteilyä, jolloin säteilyn energia siirtyy valenssielektroneiden irrotustyöksi ja liike-energiaksi [10]. Scienta SES-200 elektronin energia-analysaattorilla mitattiin emittoituneiden elektronien energiat. Mitatuissa spektreissä on esitetty elektronien intensiteetti energian funktiona.

2.1 MUSCLE-klusterilähde

MUSCLE-klusterilähde (Multi Use Set up for Cluster Emission) koostuu kahdesta osasta: adiabaattisen laajenemisen lähteestä (adiabatic expansion source) sekä poimintauunista (pick-up oven). Argonkaasu syötettiin ruostumattomasta teräksestä valmistettuun putkeen, josta kaasu johdettiin nozzlen läpi. Klustereiden muodostuminen tapahtui argonkaasun laajentuessa adiabaattisesti nozzlen läpi tyhjiökammioon [5]. Mittauksissa käytetyn nozzlen halkaisija oli $188\mu\text{m}$ ja avautumiskulman puolikas 5° .

Muodostuneet klusterit kulkivat edelleen halkaisijaltaan 1 mm skimmerin läpi. Skimmerin avulla erotetaan ekspansiosuihkun keskiosa, jota pitkin muodostuneet klusterit pääasiassa kulkevat. Lisäksi sen tehtävänä on erottaa eri tyhjiökammiot toisistaan. Skimmerin jälkeen klusterit menivät poimintauunin läpi [5]. Poimintauunin jälkeen klusterit kulkeutuivat toisen halkaisijaltaan 3 mm:n skimmerin läpi ionisointialueelle. Toisen skimmerin tehtävänä on pienentää mittauskammion painetta, sekä kollimoida klusterisuihku vuorovaikutusalueelle. Etäisyys nozzlelta ensimmäiselle skimmerille oli 3 cm ja etäisyys ensimmäiseltä skimmeriltä vuorovaikutusalueelle (interaction region) oli n. 50 cm.

Poimintauunia ei tämän työn kannalta tarvittu ollenkaan, vaikka se olikin käytetyn mittalaitteen konfiguraatiossa. Sitä käytetään silloin kun halutaan tuottaa douppausmenetelmällä (doping method) esimerkiksi heteroatomisia klustereita tai metalliklustereita [5]. Heteroatomisilla klustereilla tarkoitetaan klusteria, joka muodostuu kahdesta tai useammasta erilaisesta rakenneyksiköstä. Homoatomisella klusterilla tarkoitetaan puolestaan klusteria, joka koostuu samanlaisista rakenneyksiköistä [1]. Kun kanta-jakaasun avulla muodostetut klusterit kulkevat poimintauunin läpi, osa tai kaikki alkuperäisen klusterin atomit korvautuvat poimintauuniin höyrystetyillä atomeilla. Menetelmä on esitetty yksityiskohtaisemmin Lauri Hautalan väitöskirjassa Sychrotron radiation based characterization of structural evolution of alkali halide clusters [5].

2.2 SES-200 puolipalloanalysaattori

Ionisointialueella klustereita säteilytettiin UV-valolla. Säteilyn energia tutkimuksissa oli 21,218 eV. Sähkömagneettisen säteilyn avulla tapahtuvaa aineen ionisointia sanotaan fotoionisaatioksi. Tapahtumassa atomin vaikutuspiiristä irtoavia elektroneita kutsutaan fotoelektroneiksi. Kun atomi absorboi fotonin, sen sisältämä energia siirtyy atomin elektronin liike-energiaksi seuraavasti:

$$E_{kin} = h\nu - E_W. \quad (5)$$

Kaavassa E_{kin} vastaa fotonin energian absorboineen elektronin liike-energiaa, E_W on elektronin irrotustyö ja $h\nu$ on materiaan tulevan fotonin energia. Irrotustyö vastaa pienintä mahdollista fotonin energiaa, joka vaaditaan irrottamaan elektroni atomin vaikutuspiiristä [2]. Tässä mittauksissa käytettävän UV-säteilyn energia 21,218 eV riittää irrottamaan argonatomien $3p_{3/2}$ ja $3p_{1/2}$ tasojen elektroneita.

Ionisoiduista klustereista irronneet elektronit kulkeutuvat elektronispektrometrille. Vain spektrometrin suuntaan emittoituneet elektronit päätyvät detektorille asti. SES-200 elektronispektrometri koostuu fokuoivasta linssistä, kahdesta puolipallosta ja paikkaherkästä detektorista. [11]

Elektrostaattinen linssi sijaitsee analysaattorin sisääntuloaukon edessä. Linssin tehtävänä on fokusoida ja kiihdyttää tutkittavat elektronit haluttuun energiaan. Käytetty elektrostaattinen linssi koostuu viidestä kiihdyttävästä ja fokuoivasta elektrodista. Läpäisyenergia (pass energy) vastaa nyt energiaa, jolla elektronit pääsevät puolipallojen kautta detektorille. Jos elektronin energia on liian pieni tai suuri, elektroni törmää analysaattorin seinään eikä päädy koskaan detektorille asti. Tässä mittauksessa käytetty läpäisyenergia (pass energy) oli 10 eV. Linssin jälkeen elektronit kulkivat raon läpi analysaattoriin. [11]

Analysaattori koostuu kahdesta puolipallosta ja detektorista. Puolipallojen välillä on potentiaaliero. Elektronin energia määrittää sen kulkuradan analysaattorissa. Lopulta elektronit päätyvät paikkaherkälle detektorille, jonka avulla saadaan elektronien energiat määritettyä. [11]

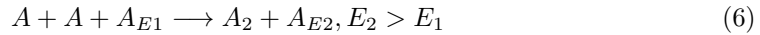
2.3 UV-lamppu

Mittauksissa käytettiin UVS 300 UV-lähdettä. Lamppu koostuu kaasupurkauslampusta ja heliumkaasusäiliöstä. Kaasupurkauslampun hehkulangasta emittoituu elektroneita, jotka

sähkö- ja magneettikentän avulla kiihdytetään haluttuun energiaan. Elektronit törmäävät heliumatomeihin. Törmäyksissä heliumatomit virittyvät. Viritystilan purkautuessa atomit emittoivat UV-säteilyä. Tässä lampussa tapahtuvia siirtymiä ovat He I α , He I β ja He I γ . Ainoastaan He I α siirtymä on merkittävä ja tuottaa 21,218 eV fotoneita. He I β siirtymä tuottaa 23,085 eV fotoneita. Niiden ionisoimat elektronit näkyvät heikosti spektrissä. He I γ siirtymän osuus on niin pientä, ettei sen vaikutuksia spektrissä voida nähdä. [12]

2.4 Klustereiden muodostus

Klusterit muodostuvat argonkaasun kulkiessa nozzlen läpi tyhjiöön, jolloin se laajenee adiabattisesti [5]. Jos prosessissa paikallinen terminen energia on pienempää kuin dimeerin muodostamiseen vaadittava sidosenergia, kolmen atomin törmäyksessä on mahdollista muodostua kahden atomin klusteri, eli dimeeri, seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti [2].



Klustereiden muodostuksessa syntyvien van der Waals -sidosten muodostus vapauttaa energiaa. Tämä energia sitoutuu reaktion kolmannen atomin kineettiseksi energiaksi. Tästä seuraa kaavassa 7 esitetty suhde $E_2 > E_1$, jossa E kuvaa atomin kineettistä energiaa. Vastaavalla tavalla voi muodostua myös isompia klustereita. Lisäksi on myös mahdollista, että kahden pienen klusterin törmäyksessä muodostuu yksi iso klusteri seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti [5]:



Adiabaattinen laajeneminen tapahtuu korkean paineen tilavuudesta tyhjiöön. Ideaalikaasulle adiabaattisessa laajenemisessa lämpöä ei siirry systeemiin tai systeemistä ulos. Toisin sanoen $\Delta Q = 0$. Todellisuudessa kaasu ei ole ideaalikaasua, koska argonatomien välillä vaikuttavat van der Waals -sidokset. Sidosten olemassaolo puolestaan mahdollistaa lämpötilanmuutokset laajenemisprosessissa. Laajenemiskammion (expansion chamber) paine riippuu ekspansiopaineesta ja voi siten vaihdella välillä $10^{-3} - 10^{-5} \text{ mbar}$. Termodynamiikan ensimmäisessä laissa systeemin sisäenergia on U ja tuotu lämpömäärä on Q . Systeemiin tehdyn työn suuruutta kuvaa W [2].

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (8)$$

Lausekkeessa 9 esitetyssä termodynamiikan toisessa laissa ΔS on tarkasteltavan systeemin entropian muutos ja T lämpötila.

$$\Delta S \geq \Delta Q/T \quad (9)$$

Toisaalta työlle pätee myös:

$$\delta W = pdV \quad (10)$$

Van der Waals -sidoksien potentiaalienergia voidaan esittää seuraavasti:

$$\Sigma \mu dN \quad (11)$$

Yhdistämällä lausekkeet 9 sekä 10, ja huomioimalla kaasun van der Waals -sidoksista aiheutuva sidosten potentiaalienergia, saadaan termodynamiikan fundamentaalinen laki (fundamental thermodynamic relation).

$$dU = TdS - pdV + \Sigma_i \mu_i dN_i \quad (12)$$

Koska on kyse suljetusta systeemistä, laajenemisprosessissa argonatomien määrä ei muutu, jolloin $dN = 0$. Tällöin kaava 12 supistuu muotoon:

$$dU = TdS - pdV \quad (13)$$

Koska tutkimuksessa käytetty kaasu on jalokaasua, kaasun atomien välisiä vuorovaikutuksia voidaan kuvata van der Waalsin lailla. Lausekkeessa 14 vakiot a ja b ovat kaasusta riippuvia vakioita. Kaasun rakenneosien välisiä vetovoimia kuvataan a :lla ja b on puolestaan yhden atomin tai molekyylin syrjäyttämä tilavuus. Sijoittamalla van der Waalsin laki,

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT, \quad (14)$$

lausekkeeseen 13 voidaan osoittaa, että laajenemisprosessissa kaasun lämpötila muuttuu seuraavasti:

$$T_2 = T_1 - (a/(C_V * V_{m,1})). \quad (15)$$

Kaavassa 15 T_1 on kaasun lämpötila ennen prosessia ja T_2 on lämpötila prosessin jälkeen. Koska kaasun lämpökapasiteetti C_V ja moolitilavuus $V_{m,1}$ ovat molemmat positiivisia vakioita, huomataan prosessissa lämpötilan laskevan. Klusterilähteen toiminta perustuukin laajenemisessa tapahtuvaan kaasun lämpötilan laskuun. Jalokaasuklustereiden tuotossa on tärkeää saada kaasu riittävän viileäksi, jotta kondensoituminen olisi mahdollista. Toisaalta täytyy varmistaa, että kaasussa tapahtuu riittävästi törmäyksiä klustereiden muodostumiseksi. [2]

3 Mittaustulokset

Eri kokoisia klustereita säteilytettiin UV-valolla, jolloin elektronispektrometrillä saatiin mitattua valenssielektronispektri. Klustereiden kokojakaumaa muutettiin eri mittauksissa paineen ja lämpötilan avulla. Tutkimuksessa vertailtiin eri kokoisten klustereiden spektrejä.

3.1 Klustereiden koon määrittäminen

Klustereiden kokoon ja muodostumiseen vaikuttavia tekijöitä ovat nozzlen koko ja muoto, kaasun paine adiabaattisessa laajenemisessa ja kaasun lämpötila. [2]

Klustereiden koon arvioimisen on huomattu olevan suhteellisen haastavaa. Tämän vuoksi klusterikokoa arvioivia malleja on tehty paljon. Tässä tutkimuksessa käytettiin U. Buckin ja R. Krohnen artikkelissa Cluster size determination from diffractive He atom scattering esitettyä mallia. Buckin ja Krohnen mallissa hyödynnettiin alun perin Hagenan artikkelissa määritettyä skaalausparametriä Γ^* , joka on esitetty kaavassa 16. Skaalausparametri sisältää informaation klusterin kokoon vaikuttavista parametreista. [13]

$$\Gamma^* = (K_{ch} P_0 d_{eq}^q) / T_0^{(2.5-0.25q)} \quad (16)$$

$K_{ch} = 1646$ on argonille ominainen vakio. P_0 on laajenemispaine, eli kaasun paine nozzlen takana millibaareina. T_0 on puolestaan nozzlen lämpötila ja $q = 0,85$ instrumenttikohdainen vakio. d_{eq} on nozzlen ekvivalentti halkaisija, joka riippuu nozzlen halkaisijasta d ja avautumiskulman puolikkaasta α . [13]

$$d_{eq} = 0,74d / \tan(\alpha) \quad (17)$$

Buckin ja Krohnen muodostama malli on empiirinen. Tutkimuksessa ei ole käytetty massaspektrometriaa, sillä klustereiden tapauksessa neutraaleiden klustereiden jakauma voi vääristyä moninkertaisen ionisoinnin tai fragmentaation seurauksena. Buckin ja Krohnen tutkimuksessa klustereiden kokojakauma selvitettiin mittaamalla heliumatomien sirontaa argonklustereista. [13]

Kun parametri $\Gamma^* < 350$, Buckin ja Krohnen mallissa argonklustereiden koot voidaan määrittää seuraavan kaavan avulla:

$$n = a_0 + a_1 \Gamma^* + a_2 (\Gamma^*)^2 + a_3 (\Gamma^*)^3 \quad (18)$$

Argonille vakiot a_0 , a_1 , a_2 ja a_3 saavat arvot $a_0 = 2,23$, $a_1 = 7,00 \cdot 10^{-3}$, $a_2 = 8,30 \cdot 10^{-5}$ ja $a_3 = 2,55 \cdot 10^{-7}$.

Parametrin saadessa arvoja väliltä $350 < \Gamma^* < 1800$ klusterin koko saadaan kaavasta:

$$n = D(\Gamma^*/1000)^C. \quad (19)$$

Kaavassa 19 esitettyjen vakioiden arvot argonille ovat $D = 38,4$ ja $C = 1,64$.

Kun parametri Γ^* saa arvoja $\Gamma^* > 1800$, käytetään seuraavaa kaavaa klusterikoon laskemiseksi:

$$n = \exp(b_0 + b_1(\ln(\Gamma^*))^{0,8}). \quad (20)$$

Kaavan 20 vakioiden arvot ovat $b_0 = -12,83$ ja $b_1 = 3,51$.

Seuraavassa taulukossa on esitetty parametrin Γ^* arvot, sekä teoreettiset klusterikoot parametrin Γ^* avulla laskettuna eri mittauksille. [13]

Taulukko 1: Mittausparametrit

Mittaus	P(mbar)	Pkeskiarvo(mbar)	T(K)	Γ^*	Koko
Mittaus 4	81	81	108,45	1 544	78
Mittaus 14	92-94	93	108,35	1 776	99
Mittaus 6	105-101	103	107,85	1 988	140
Mittaus 5	155	155	108,15	2 973	296
Mittaus 3	300	300	111,05	5 416	892
Mittaus 1	799	799	110,55	14 573	5 333
Mittaus 2	1033-1049	1 041	110,95	18 831	8 421
Mittaus 7	1153-1169	1161	109,05	21 848	10 962
Mittaus 10	1228	1228	109,85	22 726	11 754
Mittaus 11	1235	1235	110,05	22 760	11 786
Mittaus 8	1255-1219	1237	109,85	22 892	11 907
Mittaus 13	1244-1248	1246	110,05	22 963	11 972

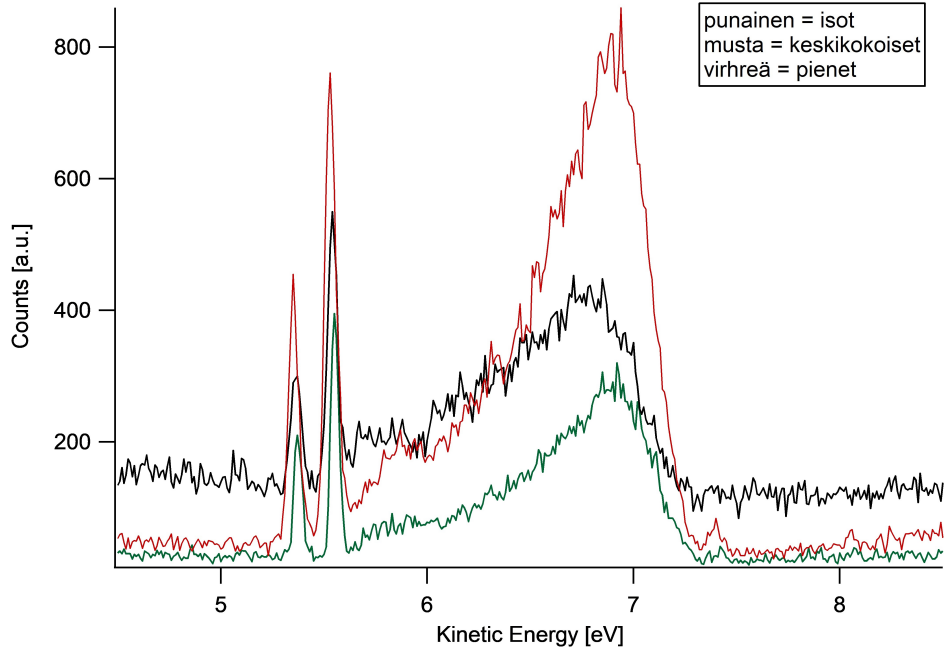
Tuloksia käsiteltiin paremman statistiikan saavuttamiseksi. Mittauksien 7, 8, 10, 11, 13 ja toisaalta mittauksien 3, 4, 5, 6 ja 14 sekä mittauksien 1 ja 2 datapisteet laskettiin yhteen. Yhdistetyt spektrit on esitetty kuvassa 1.

Lasketaan eri mittauksen keskimääräinen klusterikoko. Kutsutaan mittauksien 3, 4, 5, 6, ja 14 klustereita pieniksi klustereiksi, mittauksia 1 ja 2 keskikokoisiksi klustereiksi ja puolestaan mittauksia 7, 8, 10, 11 ja 13 isoiksi klustereiksi. Taulukossa 2 on esitetty määritettyjen klusterikokojen keskiarvot.

Taulukko 2: Pienten, keskikokoisten ja isojen klustereiden teoreettiset keskikoot

Klustereiden keskikoko	
Pienet	301
Keskikokoiset	6877
Isot	11 676

Taulukon 2 perusteella huomataan, että Lundwallin mukaan pienten klustereiden rakenteet olisivat monikerroksisia ikosaedreja. Keskikokoiset ja isot klusterit puolestaan edustavat Lundwallin mukaan pkk-kiderakennetta [2] ja voivat olla kuboktaedrisiä [9].



Kuva 1: Kuvaajassa on esitetty elektronien intensiteetti kineettisen energian funktiona. Spektrissä esitetään kaikki kolme käyrää. Punainen käyrä kuvaa mittausten 7, 8, 10, 11, ja 13 tuloksia. Musta käyrä puolestaan kuvaa mittauksia 1 ja 2, kun taas vihreä käyrä kuvaa mittausten 3, 4, 5, 6 ja 14 dataa.

3.1.1 Spektrien analyysi

Kuvan 1 spektristä tiedetään, että selkeät kaksi piikkiä johtuvat kondensoitumattomista argonatomeista. Suuremman kineettisen energian piikki johtuu $Ar3p_{3/2}$ kuoresta ja pienemmän energian piikki aiheutuu puolestaan $Ar3p_{1/2}$ kuoren elektronista. UV- säteilyn energia riittää ionisoimaan elektroneja ainoastaan argonin 3p orbitaalilta. Pienten, keskikokoisten ja isojen klustereiden spektrit kalibroidaan hyvin tunnettujen argonin p-kuoren sidosenergioiden perusteella.

NIST Atomic Spectra Database Levels Data:n sivuilta löytyy argonin $3p^5P_{3/2}$ tason ionisaatioenergiaksi $15,7596117eV$ [14]. Toisaalta käytetyn UV-säteilyn fotonin energian tiedetään olevan $21,218eV$. Näin argoniatomin $Ar3p_{3/2}$ tasolta emittoituneen elektronin kineettiseksi energiaksi saadaan:

$$E_{kineettinen} = 21,218eV - 15,7596117eV = 5,4583883eV$$

Datan perusteella piikin energiaksi saadaan kuitenkin $5,54eV$. Mittauslaitteiston kalibrointivirhe määritetään seuraavasti:

$$\Delta E = 5,54eV - 5,4583883eV = 0,0816117eV \approx 0,082eV.$$

Mittalaitteiston epäpuhtauksista ja sähkökentistä johtuen mittalaitteisto mittasi kineettiset energiat $0,082\text{eV}$ liian suuriksi. Tämä huomioitiin datan käsittelyssä. Alkuperäisen datan kineettisen energian akseli muutettiin sidosenergioiksi lisäämällä fotonin tunnettuun energiaan mittalaitteiston virhe ja vähentämällä tästä mitattujen elektronien kineettiset energiat. Seuraavassa esimerkissä on laskettu pienimmästä mitatusta liike-energiasta suurin mahdollinen sidosenergia.

$$E_B = E_{fotoni} + \Delta E - E_{kineettinen} = 21,218\text{eV} + 0,0816117\text{eV} - 4,5\text{eV} = 16,7996117\text{eV}.$$

Keskikokoisten klustereiden spektri kalibroidaan samalla menetelmällä. $3p^5P_{3/2}$ tason piikin energiaksi saadaan $5,55\text{ eV}$. Tällöin ΔE ja sidosenergia saadaan seuraavasti:

$$\Delta E = 5,55\text{eV} - 5,4583883\text{eV} = 0,0916117\text{eV}.$$

$$E_B = E_{fotoni} + \Delta E - E_{kineettinen} = 21,218\text{eV} + 0,0916117\text{eV} - 4,5\text{eV} = 16,8096117\text{eV}.$$

Datan perusteella isojen klustereiden spektrissä atomaarisen $3p^5P_{3/2}$ piikin kineettiseksi energiaksi saatiin $5,53\text{ eV}$. Kuten edellä, mittalaitteiston virheeksi ja sidosenergiaksi saadaan:

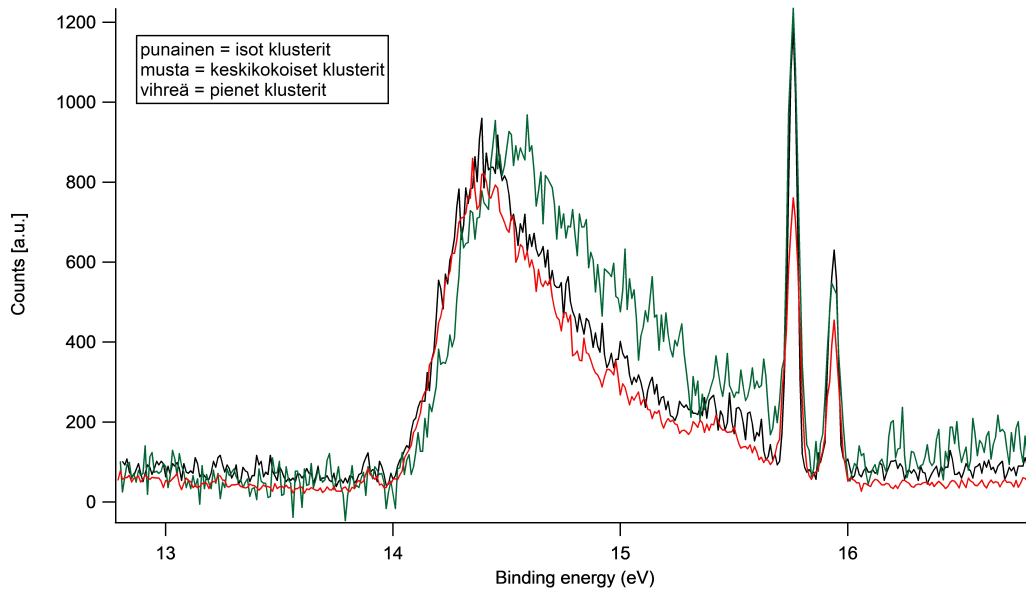
$$\Delta E = 5,53\text{eV} - 5,4583883\text{eV} = 0,0716117\text{eV}$$

$$E_B = E_{fotoni} + \Delta E - E_{kineettinen} = 21,218\text{eV} + 0,0716117\text{eV} - 4,5\text{eV} = 16,7896117\text{eV}.$$

Spektrin keskikokoisia ja pieniä klustereita esittävien kuvaajien intensiteetit kerrottiin kertoimilla 3 ja 2,75. Skaalattu spektri on esitetty kuvassa 2.

Kuvaajasta 2 huomataan, että keskikokoisten ja isojen klustereiden kuvaajat ovat melko yhdenmukaiset. Keskikokoisia klustereita kuvaava käyrä nousee hieman tasaisemmin sidosenergian kasvaessa verrattuna isojen klustereiden kuvaajaan. Sekä isoja että keskikokoisia klustereita kuvaavat spektrit kuitenkin laskevat hyvin yhtenevästi. Intensiteettimaksimit ovat kummallakin käyrällä lähes samalla energialla. Keskikokoisten ja isojen klustereiden kuvaajat ovat kokonaisuudessaan hyvin samanlaiset, sillä näiden klustereiden väliset kokorot ovat suhteellisen pieniä kuten taulukosta 2 nähdään.

Pienten klustereiden spektrissä puolestaan havaitaan paljon selkeämpiä eroja verrattuna isojen ja keskikokoisten klustereiden spektreihin. Sidosenergian kasvaessa piikki nousee loivemmin ja piikin maksimi saavutetaan korkeammalla sidosenergialla kuin suuremman koon klustereissa. Laskevan osan spektrissä näkyy selkeä pykälä. Lisäksi havaitaan, että pienten klustereiden spektri saa suurempia sidosenergian arvoja kuin isojen ja keskikokoisten klustereiden spektrit. Pienten klustereiden spektri on kokonaisuudessaan lähempänä kondensoitumattomasta argonista aiheituvia piikkejä.



Kuva 2: Pienten, keskikokoisten ja isojen klustereiden kuvaajat on esitetty sidosenegian funktiona.

3.2 Spektrien tulkinta

3.2.1 Häiriöilmiöt

Klusterimittauksessa on otettava huomioon, että muodostuva spektri ei välttämättä kuvaa täydellisesti mitattua kohdetta. Energia-analysaattori kerää elektroneja vain yhdeltä puolelta, jolloin detektorille saapuvat elektronit eivät välttämättä edusta täydellisesti koko klusteria. Erityisesti klusterin bulkkiatomeita edustavien elektroneiden mittaaminen on kohtalaiten haastavaa, sillä ionisoituneesta bulkkiatomista emittoitunut elektroni voi sirota klusterin toisen atomin kanssa vuorovaikuttaessaan (extrinsic scattering process). Törmäykset voivat olla epäelastisia tai elastisia. Elastisessa törmäyksessä energia säilyy. Emittoitunut fotoelektroni voi törmätä klusterin muihin atomeihin myös epäelastisesti, jolloin osa elektronin kineettisestä energiasta sitoutuu klusterin muihin atomeihin. Lopulta fotoelektroni siroaa matalammalla kineettisellä energialla klusterista. Tätä kutsutaan epäelastiseksi siroamiseksi (inelastic scattering). Epäelastisia siroamisprosesseja ovat klusterin toisen atomin ionisointi sekä fononien, eksitonien (excitation) ja plasmonien muodostuminen. Eksitoneja sekä fononeja esiintyy eristeissä ja puolijohteissa, kun taas plasmonia tavataan ainoastaan johtavissa materiaaleissa. Argonklustereiden valenssielektronispektroskopiassa muodostuneen spektrin tulkinnassa kiinnostava ilmiö on sekundäärinen ionisointi. Sekundäärisessä ionisaatiossa osa alkuperäisen fotoelektronin kineettisestä energiasta muuttuu sekundäärielektronin ionisaatio- ja liike-energiaksi. Tässä tutkimuksessa emittoituvien fotoelektronien energia ei kuitenkaan riitä sekundääri-ionisaatioon, kuten voidaan päätellä kuvan 1 spektrin liike-energioista. [2]

Elektronin todennäköisyyttä päätyä klusterista detektorille voidaan mallintaa lausekkeen 21 mukaisesti. Todennäköisyys riippuu elektronin irtoamispaikan syvyydestä klusterin sisällä

x ja vapaamatkan λ suhteesta eksponentiaalisesti.

$$e^{-x/\lambda}. \quad (21)$$

Kaavassa 21 muuttujalla x tarkoitetaan bulkkiatomin etäisyyttä klusterin pinnasta ja λ kuvaa elektronin vapaamatkaa klusterissa (inelastic mean free path). Lundwallin väitöskirjassa on esitetty fotoelektronin vapaamatka jalokaasuklusterissa kineettisen energian funktiona. Kuvaajan perusteella λ osoittautuu minimiksi 25 eV:n fotoelektroneille [2]. Tässä työssä ionisoivan säteilyn energia oli 21,218 eV. Emittoituvien elektronien kineettiset energiat ovat siten luokkaa 5-7 eV, jolloin vapaamatkaksi saadaan n. 1 000 Å eli 100 nm.

Klustereiden halkaisijat voidaan arvioida approksimoimalla klusterit pallon muotoisiksi. Kaavasta 3 saadaan selville atomikerrosten määrä. Lisäksi approksimaatiossa voidaan hyödyntää kiinteälle argonille määritettyä van der Waals -sidoksen pituutta, joka on 183 pm [15]. Näiden approksimaatioiden perusteella voidaan laskea millä todennäköisyydellä klusterin toisella puolella syntynyt elektroni pääsee koko klusterin läpi aina detektorille asti. Klusterin halkaisija voidaan määrittää seuraavasti $h = 2 \cdot n \cdot S$, jossa h on klusterin halkaisija, n atomikerrosten määrä ja S van der Waals -sidoksen pituus. Taulukon 3 laskuissa kaavaan 21 x:n paikalle sijoitetaan klusterin halkaisija h. Laskujen tulokset on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3: Klustereiden keskiarvoja

Spektri	Koon keskiarvo	Atomikerrokset	Klusterin halkaisija	$e^{-x/\lambda}$
Pienet	301	4,96	1,8 nm	0,98
Keskikokoiset	6877	13,22	4,84 nm	0,95
Isot	11 676	15,68	5,74 nm	0,94

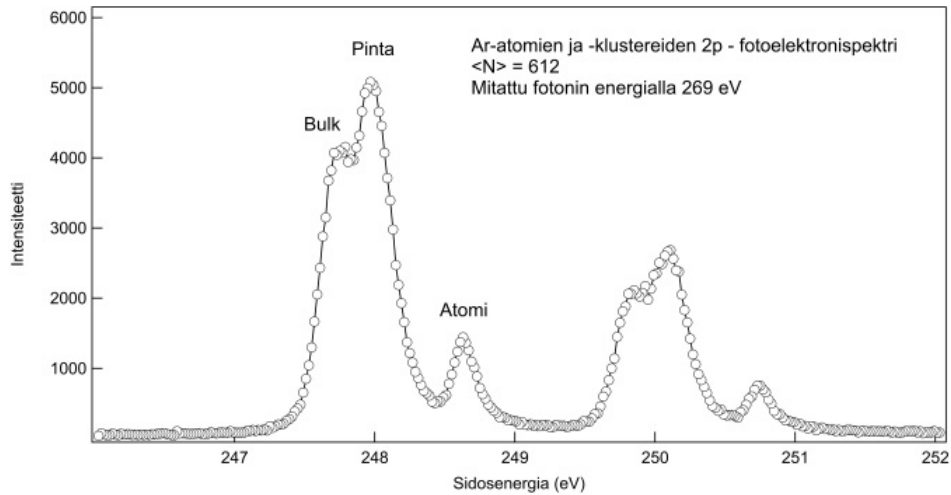
Taulukossa 3 esitetyn arvion perusteella bulkkiatomeista emittoituneet fotoelektronit päätyvät suurella todennäköisyydellä detektorille. Mitatut spektrit kuvaavat klustereita siten hyvin kokonaisuutensa puolesta. Lundwallin väitöskirjassa kuitenkin huomautetaan, että jos λ on pienempi kuin klusterin halkaisija, niin silloin bulkksignaali vaimenee ja pintasignaali ylikorostuu [2]. Edellä määritetyistä arvoista kuitenkin nähdään, että λ on suurempi kuin klustereiden arvioidut halkaisijat. Ilmiö ei siten vaikuta tämän tutkimuksen tuloksiin.

3.2.2 Spin-ratavuorovaikutus

Kuten aiemminkin on todettu, kaksi terävää piikkiä johtuvat kondensoitumattomasta argonista, kun taas spektrin leveä osa kuvaa klustereita. Spin-ratavuorovaikutus silpoo argonin 3p-kuoren edelleen kahdeksi alikuoreksi $3p_{3/2}$ ja $3p_{1/2}$. [16]. Spektrissä siis näkyvät tilat $^2P_{3/2}$ ja $^2P_{1/2}$. Nämä tilat muodostuvat kun $3p_{3/2}$ ja $3p_{1/2}$ orbitaaleilta tai alikuorilta poistetaan elektroni. Spin-ratakytkentä aiheutuu vuorovaikutuksesta elektronin rata-liikemäärämomentin ja spinin välillä. Tilalle $3p_{1/2}$ mahtuu 2 elektronia ja $3p_{3/2}$ tilalle 4 elektronia. Valenssispektreissä kondensoitumattomista argonatomeista havaittavat intensiteettisuhteiden erot johtuvat $3p_{1/2}$ ja $3p_{3/2}$ tasojen elektronimäärien eroista. Intensiteettisuhteen tulisi siis olla 1 : 2 [10].

3.2.3 Klustereiden valenssin elektronispektri

Kuten Hergenlahnin artikkelista huomataan, argonin valenssispektri verrattuna argonin sisäkuoren 2p tai 3s spektreihin on hyvin erilainen. Sisäkuorien spektreissä nähdään selkeästi klusterin rakenteesta kertovat pinta- ja bulkkipiikit [17]. Kuvassa 3 esitetty spektri on hyvä esimerkki selkeästä pinta-bulkkirakenteesta. Valenssispektrien tulkinta on puolestaan huomattavasti vaikeaselkoisempaa kuten kuvan 2 spektristä voidaan todeta.



Kuva 3: Kuvassa on esitetty Minna Patasen SOLEIL-synkrotronilla mitattu spektri argonklustereiden 2p kuoren elektroneista. Spektristä voidaan selkeästi havaita pinta-bulkki-komponentit.

3.3 Spektrisovitukset

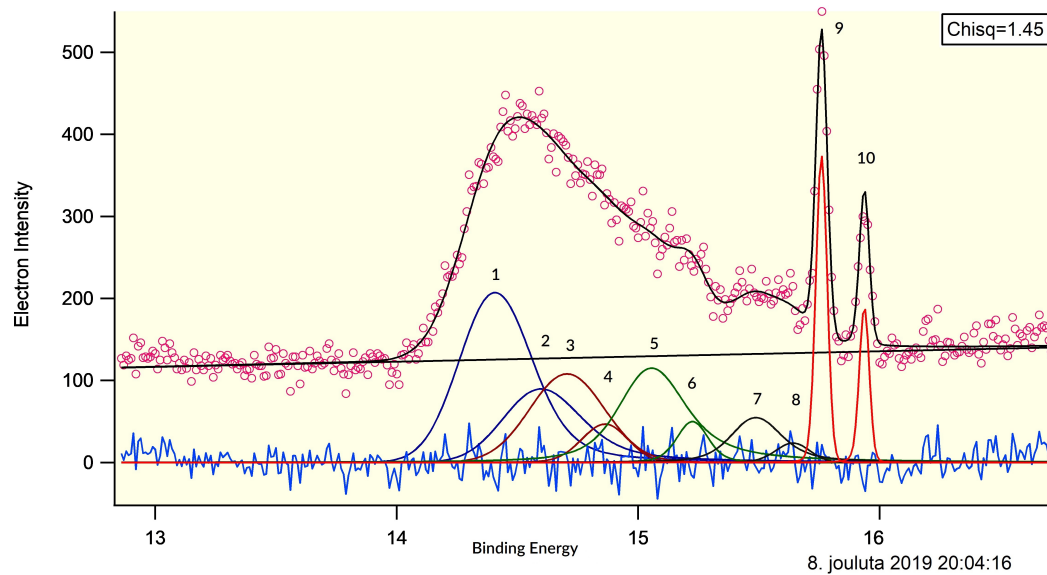
Esitän seuraavaksi kaksi erilaista tapaa sovittaa mitatut klusterispektrit. Sovituksen 1 perustana on käytetty surface-bulk splitting -mallia. Sovitus 2 on puolestaan tehty Feifelin artikkelin perusteella [18]. Spektrien sovittamiseen on käytetty Igor Pro-ohjelmaa ja siihen professori Edwin Kukkin tekemää SPANCF-makropakettia.

3.3.1 Sovitus 1

Sovituksen 1 perustana käytin atomaarisen $3p_{3/2}$ - ja $3p_{1/2}$ -piikin intensiteettisuhteita ja energiaeroja. Lisäksi eri klusterinosista emittoituneet elektronit tuottavat jokainen oman komponenttinsa spektriin. Samasta klusterinosasta, mutta eri tasoilta $3p_{3/2}$ ja $3p_{1/2}$ emittoituneiden elektronien intensiteettisuhteiden tulisi olla samat kuin kondensoitumattomista argonatomeista syntyneiden atomaaristen piikkien intensiteettisuhteet. Lisäksi samasta klusterinosasta, mutta eri energiatasolta emittoituvien elektroneiden energiaerojen tulisi vastata atomipiikkien energiaeroa. Piikkien 1 ja 2, 3 ja 4, 5 ja 6, 7 ja 8 intensiteettisuhteet ja

energiaerot on määritetty vastaamaan piikkien 9 ja 10 intensiteettisuhdetta ja energiaeroa.

Kappaleessa 1.2.3 Argonklustereiden rakenteesta on esitetty eri koordinaatioiden vierusatomien määrät. Mitä useampia vierusatomeja kyseisellä atomilla on, sitä pienempi atomista emittoituneen elektronin energia on. Bulkkiatomeilla on 12 vierusatomia, jolloin spektrin pienenergisimmät piikit 1 ja 2 edustavat bulkista emittoituneita energioita. Kulman atomeilla on puolestaan 6 vierusatomia, jolloin kulman atomeista emittoituneilla elektroneilla on suurin sidosenergia. Tahkon atomeilla on 9 ja särmän atomeilla 8 vierusatomia, jolloin näistä klusterin atomeista aiheutuvat piikit ovat bulkki- ja kulmapiikkien välissä.

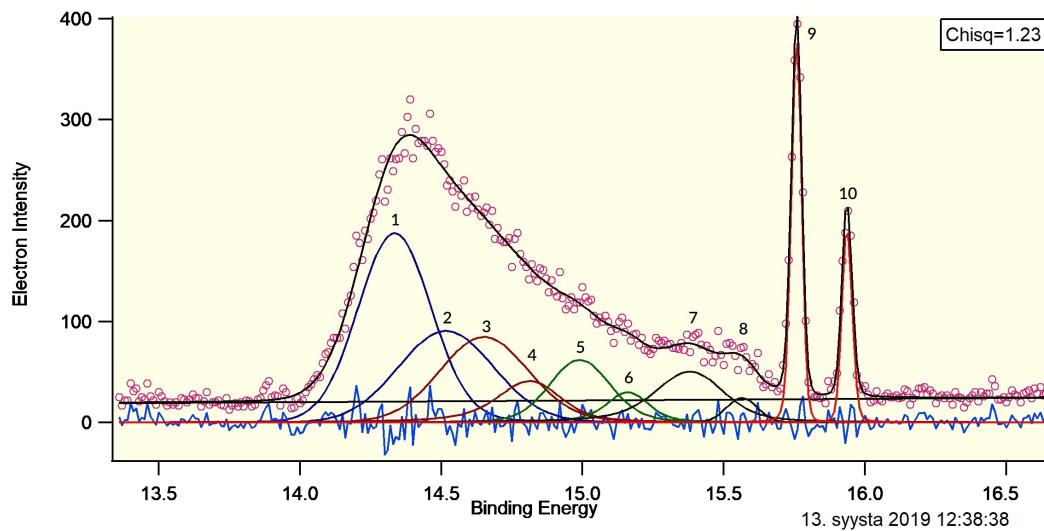


Kuva 4: Kuvassa on esitetty pienten klustereiden sovitettu valenssispektri. Spektrin sovituskäyrä kuvaa hyvin todellisia mittauspisteitä.

Taulukko 4: Pienten klustereiden spektrin analyysi.

Piikki	Piikin selite	piikin ala	pinta/bulkki	teoreettiset atomimäärät	teoreettiset suhteet
Piikki 1	Bulk $Ar3p_{3/2}$	9 600	1	142	1
Piikki 2	Bulk $Ar3p_{1/2}$	5 129			
Piikki 3	Tahko $Ar3p_{3/2}$	4 173	0,36	58	0,41
Piikki 4	Tahko $Ar3p_{1/2}$	1 173			
Piikki 5	Särmä $Ar3p_{3/2}$	5 161	0,41	89	0,62
Piikki 6	Särmä $Ar3p_{1/2}$	920			
Piikki 7	Kulma $Ar3p_{3/2}$	1 783	0,15	12	0,08
Piikki 8	Kulma $Ar3p_{1/2}$	436			
Piikki 9	Atomi $Ar3p_{3/2}$	2 108			
Piikki 10	Atomi $Ar3p_{3/2}$	901			

Taulukossa 4 on esitetty kuvan 4 spektrin piikkien pinta-alat ja pinta-alojen suhteet. Lisäksi taulukossa on esitetty teoreettisesti laskettujen eri klusterinosien atomimäärien suhteet [8]. Taulukosta 4 nähdään, että kokeellisesti määritettyjen tahkon piikkien pinta-alojen suhde bulkin piikkien aloihin on hyvin lähellä teoreettisesti määrättyjä arvoja. Särmän piikkien alojen suhde bulkipiikkeihin jää puolestaan paljon pienemmäksi verrattuna teoreettisiin suhteisiin. Kulman piikkien pinta-alojen suhde on lähes kaksi kertaa suurempi kuin vastaava teoreettinen suhde. Tässä tutkimuksessa käytetty malli on kuitenkin luotu maagisten numeroiden pohjalta. Todellisuudessa mittauksessa on kohtalaisen laaja joukko eri kokoisia klustereita, joista vain osalla on täydellinen geometrisesti suljettu rakenne. Siksi teoreettiset ja kokeelliset luvut eivät voi olla täsmälleen yhteneviä.



Kuva 5: Kuvaajassa on esitetty keskikokoisten klustereiden valenssielektronien intensiteettiä sidosenergian funktiona.

Taulukko 5: keskikokoisten klustereiden analyysi

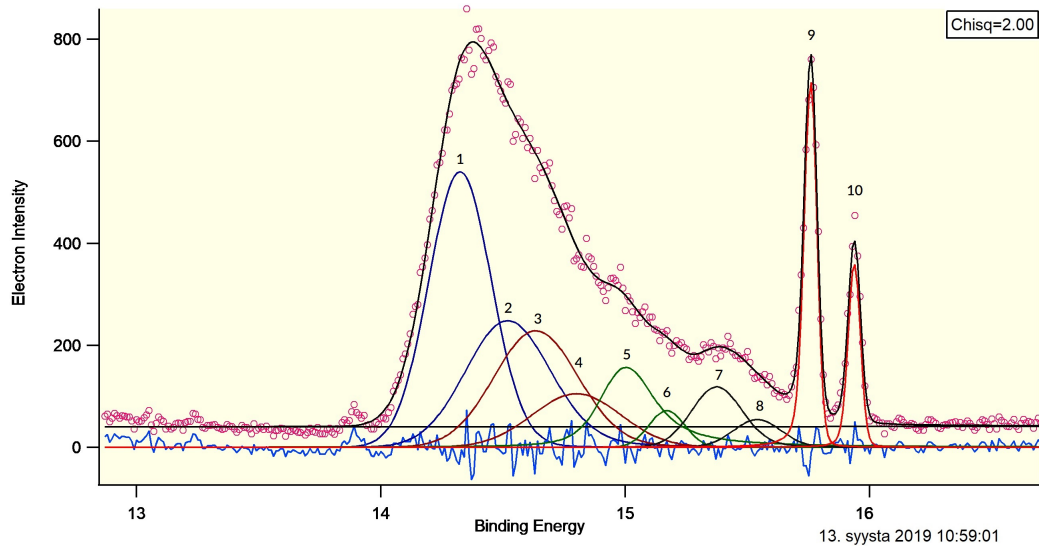
Piikki	Piikin selite	piikin ala	pinta/bulkki	teoreettiset atomimäärät	teoreettiset suhteet
Piikki 1	Bulk $Ar3p_{3/2}$	6 240	1	5 381	1
Piikki 2	Bulk $Ar3p_{1/2}$	3 884			
Piikki 3	Tahko $Ar3p_{3/2}$	3 474	0,485	1 147	0,213
Piikki 4	Tahko $Ar3p_{1/2}$	1 439			
Piikki 5	Särmä $Ar3p_{3/2}$	1 814	0,249	336	0,063
Piikki 6	Särmä $Ar3p_{1/2}$	702			
Piikki 7	Kulma $Ar3p_{3/2}$	1 856	0,216	12	0,002
Piikki 8	Kulma $Ar3p_{1/2}$	332			
Piikki 9	Atomi $Ar3p_{3/2}$	1 588			
Piikki 10	Atomi $Ar3p_{3/2}$	788			

Kun verrataan keskikokoisten klustereiden teoreettisia suhteita kokeellisiin pinta-alasuhteisiin, huomataan, että tulokset eivät juuri vastaa teoreettisia laskelmia. Kokeelliset ja teoreettiset tulokset on esitetty kuvassa 5 ja taulukossa 5. Osasyynä on aiemminkin todettu kokojakauman laajuus, joka aiheuttaa epätarkkuutta spektriin. Tämä ei kuitenkaan yksin riitä selittämään kokeellisten ja teoreettisten suhteiden eroja. R. Karnbachin tutkimuksessa esitetään, että todellisuudessa muodostuneet klusterit ovat suurempia kuin mitä Buckin ja Krohnen [13] mallissa esitetään [19]. Toisaalta Buckin ja Krohnen mallin epätarkkuuskaan ei selitä kokeellisten ja teoreettisten arvojen eroja, sillä silloin kokeellisten pinta-alasuhteiden tulisi olla pienempiä kuin teoreettisten suhteiden. Tämä johtuu siitä, että klustereiden atomimäärän kasvaessa bulkkiatomien määrä suhteessa pinta-atomeihin kasvaa. Samaan ongelmaan törmätään myös isojen klustereiden tulosten analyysissä.

Taulukko 6: isojen klustereiden analyysi

Piikki	Piikin selite	piikin ala	pinta/bulkki	teoreettiset atomimäärät	teoreettiset suhteet
Piikki 1	Bulk $Ar3p_{3/2}$	17 282	1	9 519	1
Piikki 2	Bulk $Ar3p_{1/2}$	11 539			
Piikki 3	Tahko $Ar3p_{3/2}$	10 089	0,516	1 734	0,182
Piikki 4	Tahko $Ar3p_{1/2}$	4 779			
Piikki 5	Särmä $Ar3p_{3/2}$	5 798	0,247	411	0,043
Piikki 6	Särmä $Ar3p_{1/2}$	1 318			
Piikki 7	Kulma $Ar3p_{3/2}$	3 238	0,159	12	0,001
Piikki 8	Kulma $Ar3p_{1/2}$	1 331			
Piikki 9	Atomi $Ar3p_{3/2}$	5 148			
Piikki 10	Atomi $Ar3p_{3/2}$	2 360			

Taulukoiden 5 ja 6 perusteella nähdään, että isojen ja keskikokoisten klustereiden tulokset ovat samankaltaiset. Kokeelliset tulokset eivät juurikaan vastaa teoreettisia laskelmia. Tulkitaan sovitusta uudestaan. Ajatellaan piikkien 1, 2, 3 ja 4 edustavan bulkkiatomeista emittoituneita elektroneita. Piikit 5 ja 6 edustavat puolestaan tahkon elektroneja. Koska kulman atomeja on vain muutamia koko klusterissa, on hyvin epätodennäköistä, että niitä voidaan nähdä klusterispektrissä. Niinpä piikit 7 ja 8 edustaisivat särmän ja kulman yhteenlaskettuja elektroneita. Pinta-alojen yhteenlasketut koot ja suhteet on koottu taulukkoon 7. Lisäksi taulukossa on esitetty vertailun vuoksi myös teoreettisista atomimääristä lasketut vastaavat suhteet.



Kuva 6: Isojen klustereiden valenssielektronispektrin sovitus. Sovituskäyrä kuvaa hyvin mittauspisteitä.

Taulukosta 7 nähdään, että edellä esitetty vaihtoehtoinen tulkinta sopii isoille ja keskikokoisille klustereille huomattavasti paremmin kuin sovitus 1. Pienien klustereiden tapauksessa ensimmäisenä esitetty sovitus puolestaan kuvaa tarkemmin havaittuja tuloksia. Kokeellisten ja teoreettisten arvojen yhteensopimattomuudesta voidaan kuitenkin päätellä, että ainakaan kovin selkeää pinta-bulkkirakennetta valenssispektristä ei voida määrittää. Eri osista lähtevien elektronien valenssikaistat ovat jo niin leveitä, että ne menevät energiassa päällekkäin. Siten pelkästään elektronien energioiden perusteella ei ole yksiselitteistä jäljittää sen sijaintia klusterissa.

Taulukko 7: Sovituksen 1 vaihtoehtoinen tulkinta

Piikki	Selitys	Pienet klusterit	Teor. suhteet	Keskikokoiset klusterit	Teor. suhteet	Isot klusterit	Teor. suhteet
1, 2, 3 ja 4	Bulkki	1	1	1	1	1	1
5 ja 6	Tahko	0,30	0,41	0,167	0,213	0,159	0,182
7 ja 8	Särmä+ Kulma	0,11	0,71	0,146	0,065	0,102	0,044

Taulukossa 8 on esitetty tämän yhteenvedon tämän kappaleen taulukoiden 4, 5, 6 ja 7 pinta-bulkki-suhteista. Taulukon 8 tuloksista nähdään, että vaihtoehtoisen tulkinnan arvot vastaavat paremmin teoreettisia suhteita.

Taulukko 8: Yhteenvedon sovituksen 1 tuloksista

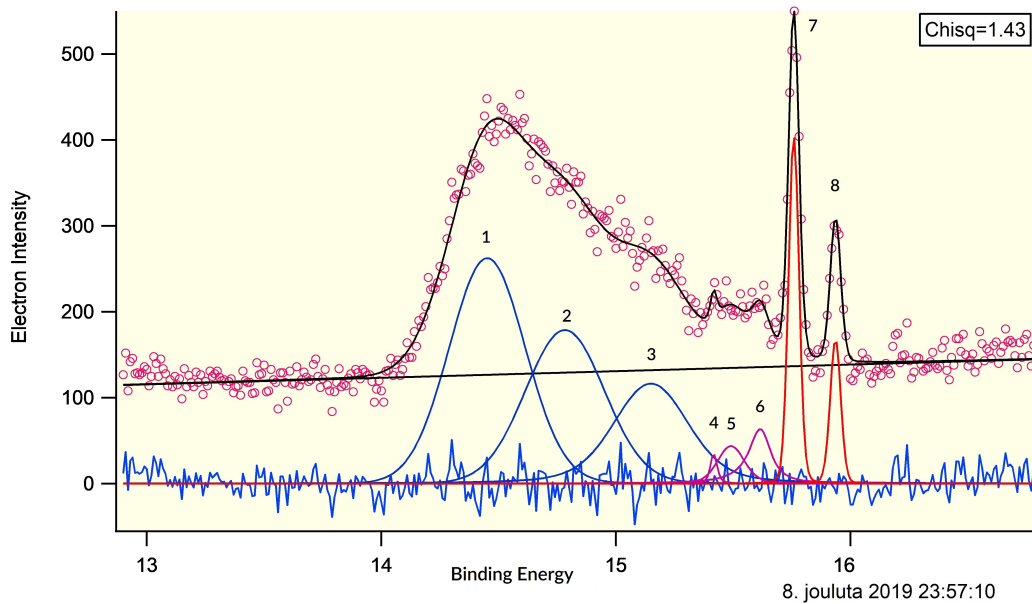
Spektri	Teoreettinen pinta/bulkki	Kokeellinen pinta/bulkki	Vaihtoehtoinen pinta/bulkki
Pienet	1,12	0,926	0,847
Keskikokoiset	0,278	0,950	0,313
Isot	0,227	0,921	0,267

3.3.2 Sovitus 2

Tapa kaksi pohjautuu Feifelin [18] artikkelissa julkaistuihin spektreihin. Artikkelissa on verrattu argon-, krypton ja xenonklustereiden valenssispektrejä toisiinsa. Feifelin mukaan spektrit rakentuvat siten, että spektristä karkeasti erotettavissa oleva suurempi piikki aiheutuu klusterin atomien $Ar3p_{3/2}$ tason elektroneista ja pienempi piikki puolestaan $Ar3p_{1/2}$ tason elektroneista. Kuvassa 7 on esitetty sovitus pienille klustereille, kun taas kuvassa 8 on esitetty sovitus keskikokoisille klustereille. Suurten klustereiden sovitus on esitetty kuvassa 9.

Taulukko 9: Sovituksen 2 analyysi

Piikki	Selite	Pienet	Keskikokoiset	Isot
Piikki 1	$Ar3p_{3/2}$	10 566	7 924	23 640
Piikki 2		7 652	6 558	14 435
Piikki 3		5 219	2 650	12 246
Piikki 4	$Ar3p_{1/2}$	146	964	2 731
Piikki 5		706	645	1 100
Piikki 6		1 060	374	1 386
Piikki 7	Atomi	2 103	1 575	1 800
Piikki 8		860	775	2 208

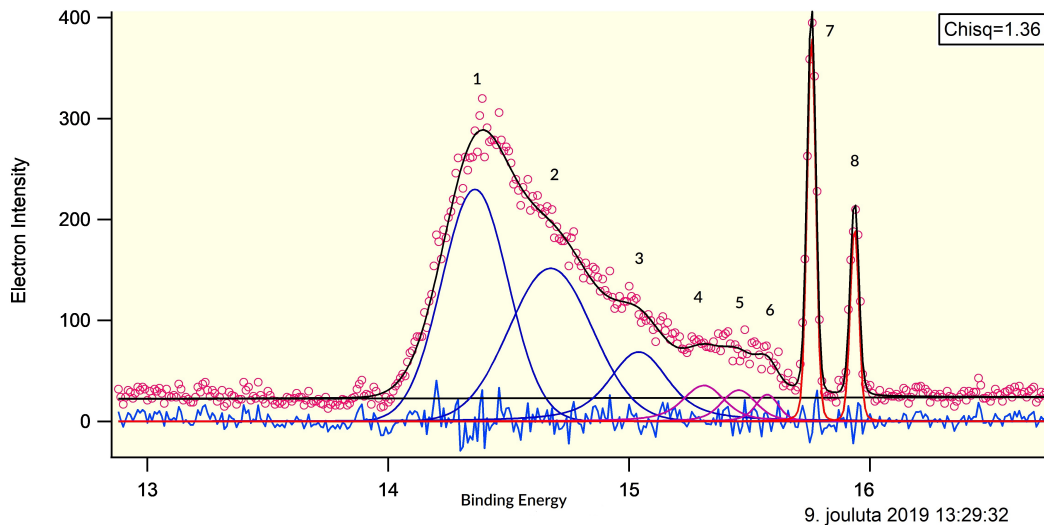


Kuva 7: Pienten klustereiden valenssispektri Feifelin [18] mittausten pohjalta sovitettuna.

Taulukoissa 9 ja 10 on esitetty tulosten analysointi. Spektrin rakenne oli hyvin sovitettavissa kuudella klusteripiikillä, joista kolme ensimmäistä piikkiä kuvaavat spektrin isoa, yhtenäistä piikkiä kun taas piikit 4, 5 ja 6 kuvaavat pientä piikkiä. Näiden piikkien perusteella spektrin spektroskooppinen tulkinta ei kuitenkaan ole kovin helppoa. Tässä tulkinassa käsitellään näiden piikkien yhteenlaskettuja intensiteettejä. Teoreettisesti ajateltuna piikkien 1, 2 ja 3 yhteenlaskettu intensiteetti tulisi olla kaksi kertaa suurempi kuin piikkien 4, 5 ja 6 yhteenlaskettu intensiteetti johtuen spin-ratavuorovaikutuksesta.

Taulukko 10: Sovituksen 2 yhteenveto

Spektri	Piikkien 1, 2 ja 3 pinta-ala	Piikkien 4, 5, 6 pinta-ala	$Ar3p_{1/2}/Ar3p_{3/2}$
Pienet	23 437	1 912	0,082
Keskikokoiset	17 132	1 983	0,116
Isot	50 321	5 217	0,104



Kuva 8: Keskikokoisten klustereiden valenssispektri Feifelin [18] mittausten pohjalta sovitettuna.

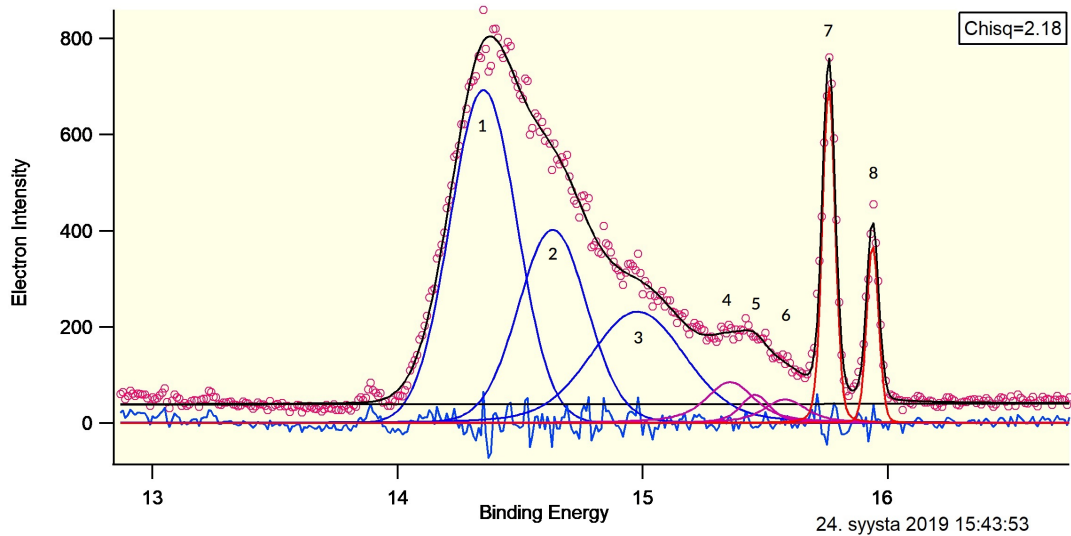
Taulukossa 10 esitettyjen pinta-alojen perusteella lasketuista intensiteettisuhteista kuitenkin nähdään, että ne eivät vastaa teoreettisia suhteita. Yksi mahdollinen selitys on nimeltään kidekenttäsilpouma (crystal field splitting). Kidekenttäsilpouma sekoittaa $Ar3p_{3/2}$ ja $Ar3p_{1/2}$ energiatasoa siten, että elektroneja ei voida enää paikallistaa täsmällisesti tietylle orbitaalille [22]. Tämä selittäisi erot kokeellisissa ja teoreettisissa intensiteettisuhteissa. Lisäksi kidekenttäsilpouma saattaa selittää myös piikkien erot energialeveyksissä. $Ar3p_{3/2}$ tilan elektroneista aiheutuva piikki on huomattavasti leveämpi kuin $Ar3p_{1/2}$ tilasta aiheutuva piikki. Piikkien erot ovat kuitenkin niin suuret, että tuskin kidekenttäsilpouma on ainoa tuloksiin vaikuttava ilmiö. Kidekenttäsilpoumasta voi lukea lisää kirjasta Yleinen ja epäorgaaninen kemia [22].

3.3.3 Sovitusten 1 ja 2 vertailua

Kuten todettu kumpikaan sovituksesta 1 ja 2 ei ole täydellinen. Sovituksessa 1 käytetyt perustelut pohjautuvat selkeään logiikkaan eri klusterinosien atomien energioista. Kuitenkaan aiemmin muodostetut mallit klustereiden koosta ja geometriasta eivät kovin vahvasti tue tätä teoriaa. Toisaalta, kuten R. Karnbachin [19] artikkelissa on esitetty, U. Buckin ja R. Krohnen [13] teoria ei onnistu ennustamaan muodostuneiden klustereiden keskikokoa kovin tarkasti.

Sovituksesta 1 tulisi teoreettisesti näkyä myös pinta-bulkki-komponentit. Karkeasti tämän lainen rakenne on nähtävissäkin. Klustereiden vyörakenteesta johtuen pinta- ja bulkki-komponentit eivät erotu valenssispektristä niin selkeästi kuin sisäkuoren spektreistä.

Sovituksen 2 lähtökohtana on ainoastaan Feifelin [18] mittaukset krypton-, xenon- ja argonklustereista. Tutkimuksessa kryptonin ja xenonin spektrien perusteella olisi ilmeistä, että kappaleessa 3.2.6 Sovitus 2 esitettyssä sovituksessa piikit 1, 2 ja 3 johtuvat energiatasosta $3p_{3/2}$ ja piikit 4, 5 ja 6 energiatasosta $3p_{1/2}$. Teoreettisesti piikkien 4, 5 ja 6 yhteenlasketun pinta-alan suhde piikkien 1, 2 ja 3 yhteenlaskettuun pinta-alaan tulisi siis olla 1:2. Taulukosta 10 kuitenkin nähdään, että suhde jää todella pieneksi ja siten ero teoreettisten ja kokeellisten

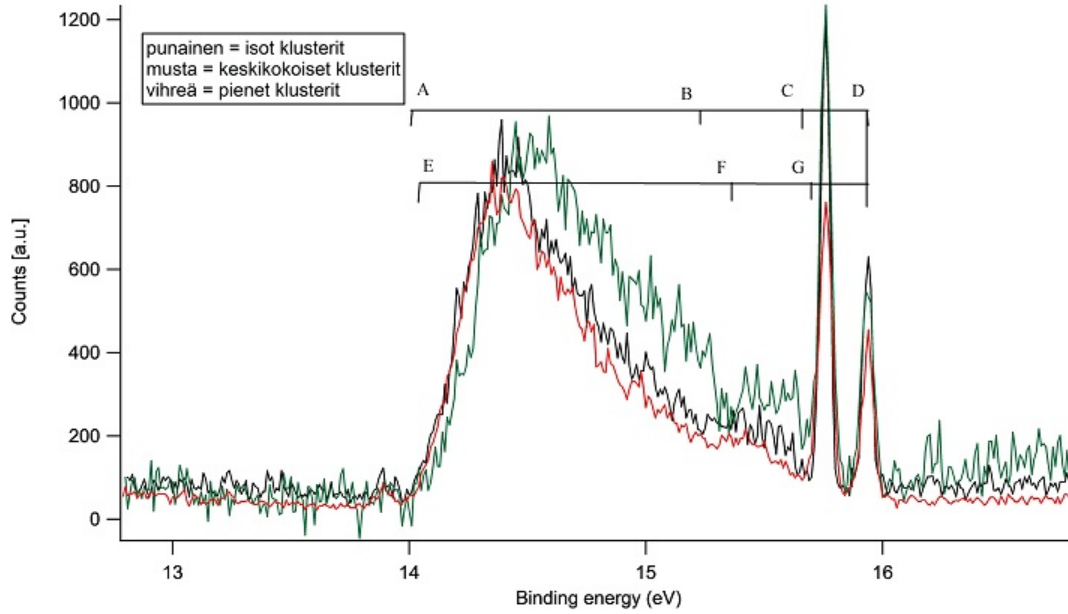


Kuva 9: Isojen klustereiden valenssispektri Feifelin [18] mittausten pohjalta sovitettuna.

tulosten välillä on melko suuri. Feifelin artikkelissa vastaava suhde oli lähempänä teoreettista 1:2. Toisaalta jopa silmämääräisesti vertaamalla tässä tutkimuksessa esitetyjen spektrien muoto poikkeaa Feifelin artikkelissa esitetyistä spektreistä [18]. Kidekenttäsilpouma selittää varmasti osittain erot pinta-alasuhteissa. Tässä tutkimuksessa saadut tulokset poikkeavat teoreettisista laskelmista kuitenkin niin paljon, että kokeellisten tulosten taustalla täytyy olla muitakin selittäviä tekijöitä kuin kidekenttäsilpouma.

Taulukko 11: Spektrinosien energiaerot

Pisteen D	energia	15,94 eV			
Pisteen A	Pisteen B	Pisteen C	Pisteen E	Pisteen F	Pisteen G
energia (eV)	energia (eV)	energia (eV)	energia (eV)	energia (eV)	energia (eV)
13,97	15,26	15,65	14,04	15,37	15,69
ΔAB	ΔBC	ΔEF	ΔFG	ΔAC	ΔEG
1,29	0,39	1,33	0,32	1,68	1,65



Kuva 10: Pisteet A, B ja C kuvaavat isojen klustereiden spektristä määritettyjä energian arvoja. Pisteet E, F ja G kuvaavat pienten klustereiden spektristä määritettyjä energian arvoja.

Taulukossa 11 on esitetty kuvassa 10 merkittyjen pisteiden energioita ja niistä laskettuja energiaeroja. Tulokset on määritetty sovituksen 2 pienten ja isojen klustereiden kuvaajista käyrän minimikohdista graafisesti. Pisteet A, B ja C ovat isojen klustereiden kuvaajan arvoja, kun taas pisteet E, F ja G ovat pienten klustereiden käyrästä. Taulukossa esitetyt arvot ovat myös absoluuttisesti verrattavissa, sillä piste D = 15,94 eV pätee molemmille käyriille.

Tuloksista nähdään, että energiavälien ΔAC ja ΔEG leveydet ovat kohtalaisen lähellä toisiaan. Puolestaan väli ΔBC on 0,07 eV leveämpi kuin väli ΔFG . Väli ΔAB puolestaan on 0,04 eV lyhyempi kuin ΔEF . Lisäksi väli ΔAB on huomattavasti leveämpi verrattuna väliin ΔBC ja vastaavasti ΔEF on pitempi kuin ΔFG .

Taulukossa 11 esitettyt energialeveydet ovat hyvin lähellä N. Schwentnerin artikkelissa esitettyä arvoa 1,7 eV [20]. Vaikka hänen artikkelissaan on mitattu kiinteää argonia eikä argonklusteria, elektronivyön leveydet molemmissa tutkimuksissa ovat hyvin lähellä toisiaan. Tästä voidaan tehdä johtopäätös, että erityisesti isojen ja keskikokoisten klustereiden valenssin rakenne alkaa muistuttamaan jo kiinteän argonin vyörakennetta. Myös D. Rollesin *Emergence of valence band structure in rare-gas clusters* -artikkelin mukaan argonklustereiden valenssispektreissä nähdään kiinteälle argonille ominaisia vyörakenteita [21].

Feifelin artikkelissa muodostunut spektri selitettiin siis siten, että spektrin suuri piikki aiheutuu argonin $3p_{3/2}$ tason elektroneista (vastaa kuvassa 10 välejä ΔAB ja ΔEF) ja pienempi piikki johtuu puolestaan tason $3p_{1/2}$ elektroneista (vastaa kuvan 10 välejä ΔBC ja ΔFG) [18]. Aiemmin todettiin, että kokeellisesti määritetyt intensiteettisuhteet eivät juurikaan tue Feifelin teoriaa. Feifelin teorian pohjalta on myös vaikea selittää energiavälien ΔAB ja ΔBC suurta eroa. On tietenkin mahdollista, että nämä erot aiheuttavat

spin-ratavuorovaikutuksen ja kidekenttäsilpouman yhteisvaikutuksesta. Energiavälien koerot ovat kuitenkin niin suuret, että ilmiö vaatii lisätutkimuksia.

Kuvista 9 ja 10 sekä taulukosta 11 havaitaan, että pieniä klustereita kuvaava käyrä nousee n. 0,07 eV korkeamman sidosenergian arvolla verrattuna isojen klustereiden spektriin. Tämä johtuu siitä, että elektronien sidosenergiat yksittäisessä atomissa ovat suuremmat verrattuna kiinteään aineeseen [4]. Matalin sidosenergian arvo pienille klustereille on 14,04 eV kun taas isoille klustereille vastaavaksi energia on 13,97 eV. Vastaavasti isojen klustereiden spektri laskee energian arvolla 15,65 eV kun taas pienten klustereiden spektri arvolla 15,68 eV. Nyt energiaero on vain $15,68\text{eV} - 15,65\text{eV} = 0,03\text{eV}$. Tästä voidaan tehdä kaksi eri päätelmää. Joko pienten klustereiden spektrin leveys on kapeampi kuin isojen klustereiden, tai pienten klustereiden spektrin loppuosa on osittain päällekkäin kondensoitumattoman $Ar3p_{3/2}$ piikin kanssa.

4 Johtopäätökset

Jalokaasujen valenssispektreille on esitetty useita erilaisia selityksiä. Mielestäni aiemmat tutkimukset eivät anna täysin hyväksyttävää selitystä spektrille, kuten eivät myöskään tässä työssä esitetyt teoriat.

Klusterissa valenssielektronit muodostavat valenssielektronivyön. Tähän lopputulokseen päädytään myös Feifelin [18] ja Lundwallin [2] tutkimuksissa. Erona edellisiin Hergenhausenin artikkelissa esitetyissä spektreissä puolestaan nähdään pinta-bulkkirakenne [17]. Useat eri tulkinnat kertovat valenssispektrien vaikeaselkoisuudesta. Selkeän pinta-bulkkirakenteen puuttuminen voi viitata siihen, että elektronien energiat voivat saada useita mahdollisia arvoja riippumatta siitä mistä kohti se on lähtenyt. Atomit vuorovaikuttavat niin voimakkaasti, että niiden elektronirakenne häiriintyy ja syntyy energiavöitä.

Varmempien tulosten saamiseksi lisämittaukset olisivat välttämättömät. Neonklustereiden valenssispektristä voisi mahdollisesti saada lisätietoa spektrin eri osista. Erityisesti neonin valenssispektristä voisi saada lisäperusteluita Feifelin artikkelissa esitetylle spin-ratavuorovaikutuksen esiintymiselle klusterispektrissä [18]. Lisäksi mittaustuloksia ja analyysiä voisi parantaa määrittämällä klustereiden koko tarkemmin. Vaikka massaspektroskopiassa on omat ongelmansa, sen avulla olisi mahdollista saavuttaa tarkempi arvio klustereiden koosta ja siten myös mittauksen tuloksista. Myös muodostuvien klustereiden kokoja-kauman rajoittaminen voisi tarkentaa tuloksia, jos se olisi mahdollista.

Koska täysin yksiselitteistä selitystä argonklustereiden valenssispektrille ei ole vielä löytenyt, vielä viime vuosinakin on tehty tutkimusta tästä aiheesta.

Viitteet

- [1] K. Jänkälä, Cluster physics, Luentomateriaali, Fysiikan tutkinto-ohjelma, Oulun yliopisto, (2018).
- [2] M. Lundwall, Rare-gas Clusters studied by Electron Spectroscopy, Thesis, Faculty of Science and Technology, University of Uppsala, (2007).
- [3] D. F. Shriver, P. W. Atkins, Inorganic Chemistry, 3rd edition, W.H. Freeman and Co, (1999).
- [4] E. Thuneberg, Kiinteän aineen fysiikka, Luentomateriaali, Fysiikan tutkinto-ohjelma, Oulun yliopisto, (2018).
- [5] L. Hautala, Synchrotron radiation based characterization of structural evolution of alkali halide clusters, Väitöskirja, Nano- ja molekyyliysteemien tutkimusyksikkö, Oulun yliopisto, Report Series in Physical Sciences, 116 (2017).
- [6] Darrell D. Ebbing, Steven D. Gammon, General Chemistry, 8th edition, Houghton Mifflin Company, (2008).
- [7] H. D. Young, R. A. Freedman, University Physics, 13th edition, Addison-Wesley, (2012).
- [8] J. M. Montejano-Carrizales, F. Aguilera-Granja, J. L. Morán-López, Direct Enumeration of the Geometrical Characteristics of Clusters, Nanostuctured Materials 8, 269-287 (1997).
- [9] H. Bergersen, Size of neutral argon clusters from core-level photoelectron spectroscopy, Physical Chemistry Chemical Physics 8, 1891-1898 (2006).
- [10] A. Beiser, Concepts of Modern Physics, McGraw-Hill International Editions, 6th edition, (2003).
- [11] E. Pelimanni, Characterisation of an HDA-TOFMS electron-ion coincidence spectrometer, Nano- ja molekyyliysteemien tutkimusyksikkö, Oulun yliopisto, (2017).
- [12] Surface Analysis and Computer Technology, User's Manual, UV-Source UVS 300, UVS 300-A Power Supply.
- [13] U. Buck and R. Krohne, Cluster size determination from diffractive He atom scattering, The Journal of Chemical Physics 105, 5408 (1996).
- [14] Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J., and NIST ASD Team (2018). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.6.1), [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [2019, May 30]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. DOI: <https://doi.org/10.18434/T4W30F>.
- [15] WebElementsTM, <http://www.webelements.com/>, (17.10.2019).
- [16] E. Kokkonen, M. Huttula, Electron and Ion Spectroscopy, Luentomateriaali, Nano- ja molekyyliysteemien tutkimusyksikkö, Oulun yliopisto, (2017).
- [17] U. Hergenhahn, 3p valence photoelectron spectrum of Ar clusters, Physical Review B 79, 155448 (2009).

- [18] R. Feifel, From localised and delocalised electronic states in free Ar, Kr and Xe clusters, *The European Physical Journal D* 30, 343-351 (2004).
- [19] R. Karnbach, M. Joppien, J. Stapelfeldt, J. Wörmer and T. Möller, An experimental setup for luminescence measurements on van der Waals clusters with synchrotron radiation, *Review of Scientific Instruments* 64, 2838-2849 (1993).
- [20] N. Schwentner, F.J. Himpsel, Photoemission from Rare-Gas Solids: Electron Energy Distributions from the Valence Bands, *Physical Review Letters* 34, 528 (1973).
- [21] D. Rolles, H. Zhang, Emergence of valence band structure in rare-gas cluster, *Chemical Physics Letters* 468, 148-152 (2009).
- [22] R. Laitinen, J. Toivonen, *Yleinen ja epäorgaaninen kemia*, 17. painos, Otatieto, (2007).